

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-212458

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

B01J 32/00

C01B 3/38

C10K 3/04

H01M 8/06

(21)Application number : 2000-027783

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK  
MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD

(22)Date of filing : 04.02.2000

(72)Inventor : ICHIISHI TOMOSHI  
KAGAWA MASARU  
MIZOBUCHI MANABU  
HASHIMOTO NOBORU  
KINUKAWA KENSAKU

## (54) CATALYST FOR SELECTIVELY OXIDIZING CARBON MONOXIDE IN REFORMING GAS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a catalyst for selectively oxidizing carbon monoxide, with which an amount of carbon monoxide in a reforming gas can be reduced by selectively oxidizing it and excellent utilization efficiency of fuel and power generation efficiency can be realized.

SOLUTION: This catalyst, which is used for selectively oxidizing carbon monoxide in the reforming gas by using oxygen gas, is obtained by depositing ruthenium and platinum on a porous carrier at the weight ratio (Ru/Pt) of 0.1-9.5 so that the ruthenium and/or platinum are localized in a layer having 100  $\mu\text{m}$  or shallower depth under the outer surface of the porous carrier. The catalyst can be obtained by depositing ruthenium and platinum on  $\alpha$ -alumina carrier.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-212458

(P2001-212458A)

(43)公開日 平成13年 8 月 7 日(2001. 8. 7)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M 4 G 0 4 0
32/00		32/00	4 G 0 6 9
C 0 1 B 3/38		C 0 1 B 3/38	4 H 0 6 0
C 1 0 K 3/04		C 1 0 K 3/04	5 H 0 2 7
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)			
<hr/>			
(21)出願番号	特願2000-27783(P2000-27783)		
(22)出願日	平成12年 2 月 4 日(2000. 2. 4)		
(71)出願人	000217228 田中貴金属工業株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 2 丁目 6 番 6 号		
(71)出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地		
(72)発明者	市石 知史 千葉県市川市高谷2015番地 7 田中貴金属 工業株式会社市川工場内		
(74)代理人	100102141 弁理士 的場 基憲		
<hr/>			
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 改質ガス中の一酸化炭素の選択酸化触媒

(57)【要約】

【課題】 改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して低減し、良好な燃料利用効率や発電効率を実現し得る一酸化炭素選択酸化触媒を提供すること。

【解決手段】 改質ガス中の一酸化炭素を酸素ガスによって選択的に酸化する触媒である。ルテニウムと白金を重量比 (R u / P t) = 0. 1 ~ 9. 5 の割合で多孔質担体に担持して成る。ルテニウム及び／又は白金が多孔質担体の外表面から 1 0 0 μ m 以内に局在する。ルテニウムと白金を α アルミナ担体に担持してもよい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 改質ガス中の一酸化炭素を酸素ガスによって選択的に酸化する触媒であって、ルテニウムと白金を重量比 ( $Ru/Pt$ ) = 0.1 ~ 9.5 の割合で多孔質担体に担持して成り、ルテニウム及び／又は白金が上記多孔質担体の外表面から 100  $\mu m$  以内に局在していることを特徴とする一酸化炭素の選択酸化触媒。

【請求項2】 上記重量比が  $0.7 \leq (Ru/Pt) \leq 9.5$  を満足することを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項3】 上記重量比が  $0.1 \leq (Ru/Pt) < 0.7$  を満足することを特徴とする請求項1記載の一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項4】 上記多孔質担体が  $\alpha$  アルミナを含有することを特徴とする請求項1 ~ 3 のいずれか1つの項に記載の一酸化炭素選択酸化触媒。

【請求項5】 上記ルテニウム及び／又は白金の粒子径が、200  $\text{\AA}$  以下であることを特徴とする請求項1 ~ 4 のいずれか1つの項に記載の選択酸化触媒。

【請求項6】 上記ルテニウムと白金の混合物を 0.01 ~ 10 重量% の割合で含有することを特徴とする請求項1 ~ 5 のいずれか1つの項に記載の一酸化炭素選択酸化触媒。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化する触媒に係り、更に詳細には、低温で作動する燃料電池、特に固体高分子型燃料電池に用いられる改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化する触媒に関する。本発明の触媒によれば、改質ガス中の一酸化炭素が選択的に酸化されるので、かかる燃料電池を低温においても効果的に作動させることができる。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、燃料電池用の燃料ガスとしては、コスト面を考慮して、メタン、ブタンやプロパンなどの天然ガスの炭化水素、メタノール等のアルコール又はナフサ等を水蒸気改質して得られる改質ガスが広く用いられている。かかる改質ガスには、水素や二酸化炭素など以外にも一酸化炭素が含まれており、シフト反応で処理した後であっても、約1容量%の一酸化炭素が含まれていることが知られている。

【0003】 かかる副生一酸化炭素は、熔融炭酸塩型などの高温作動型燃料電池では、燃料としても利用されるが、燐酸型や固体高分子型の低温作動型燃料電池では、電極触媒である白金系触媒に対して触媒毒作用を呈し、特に燐酸型燃料電池よりも低温で運転される固体高分子型燃料電池においては、改質ガス中に共存する一酸化炭素による触媒被毒が著しく、発電効率の低下という問題が生じた。そして、このような問題に対し、従来は、種々の白金族金属を用いたアルミナ触媒が提案されてい

た。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる白金族金属を用いたアルミナ触媒にあつては、酸素による酸化反応の選択性や活性が低いため、改質ガスの主成分であり燃料ガスとなる水素が同時に酸化浪費されてしまい、燃料利用効率の低下を引き起こすという課題があった。また、固体高分子型燃料電池においては、改質ガスを用いながら要求される発電効率を得るには、共存する一酸化炭素を当初の約1容量%からその1/100程度以下に低減した後に供給する必要があるが、上記従来の白金-アルミナ系触媒では、一酸化炭素の酸化低減が十分でなく、残留する一酸化炭素により発電効率の劣化を招いていた。

【0005】 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して低減し、良好な燃料利用効率や発電効率を実現し得る一酸化炭素選択酸化触媒を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、ルテニウムと白金を所定の重量比で特定の多孔質担体に担持して用いたところ、酸素ガスが一酸化炭素に対して過剰に存在する条件下で、優れた一酸化炭素の選択的酸化を行うことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒は、改質ガス中の一酸化炭素を酸素ガスによって選択的に酸化する触媒であって、ルテニウムと白金を重量比 ( $Ru/Pt$ ) = 0.1 ~ 9.5 の割合で多孔質担体に担持して成り、ルテニウム及び／又は白金が上記多孔質担体の外表面から 100  $\mu m$  以内に局在していることを特徴とする。

【0008】 また、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒の好適形態は、上記重量比が  $0.7 \leq (Ru/Pt) \leq 9.5$  を満足し、比較的低温での活性に優れ、他の好適形態は、上記重量比が  $0.1 \leq (Ru/Pt) < 0.7$  を満足し、比較的高温での活性に優れることを特徴とする。

【0009】 また、本発明の選択酸化触媒の他の好適形態は、上記ルテニウム及び／又は白金の粒子径が、200  $\text{\AA}$  以下であることを特徴とする。

【0010】 更に、本発明の選択酸化触媒の他の好適形態は、上記ルテニウムと白金の混合物を 0.01 ~ 10 重量% の割合で含有することを特徴とする。

## 【0011】

【作用】 本発明の選択酸化触媒が、一酸化炭素 (CO) の優れた選択酸化性を発揮する理由の詳細は必ずしも明らかではないが、現時点では以下のように推察される。

【0012】 即ち、本発明では、特定の多孔質担体を用

いることにより、触媒金属であるルテニウム (Ru) と白金 (Pt) が該担体の最表面近傍に存在するようにした。このように、触媒金属を担体表面に局在化させることによって、COの酸化が起こる温度を低温側にシフトさせることができ、他の反応に対する選択性を向上でき、これにより、反応後の改質ガス中のCO濃度を低減させ、且つ水素の消費を防ぐことができるものと思われる。

【0013】また、本発明では、 $\alpha$ アルミナを担体として好適に使用でき、この $\alpha$ アルミナは上述した触媒金属の表面局在化を実現し得るが、これ以外にも、 $\gamma$ アルミナやシリカの代わりに $\alpha$ アルミナを使用することにより、反応ガス中に含まれる水蒸気の影響を減らすことができる。一般に、ガス中に水蒸気が混入することにより水蒸気吸着が起こり、COの酸化が起こる温度が高温側にシフトされるが、 $\alpha$ アルミナを用いることにより、その吸着による反応温度の高温側へのシフトを回避できる。この結果、CO酸化の選択性を向上させることができ、反応後の改質ガス中のCO濃度を低減させ、水素の消費を防ぐことができるものと考えられる。

【0014】更に、本発明の選択酸化触媒は、RuとPtとの混合重量比に応じて、比較的低温での活性に優れた低温活性触媒と、比較的高温での活性に優れた高温活性触媒とに大別されるが、両者を併用することによって、幅広い温度範囲で良好な触媒活性を発揮させることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒について詳細に説明する。上述の如く、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒は、改質ガス中のCOを酸素ガスによって選択的に酸化する触媒である。ここで、改質ガスとは、一般にメタン、ブタンやプロパン等の炭化水素、メタノール等のアルコール又はナフサ等を水蒸気改質して得られるガスをいい、代表的に、メタノール改質ガスは水素ガスを主成分とし、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、メタン (CH<sub>4</sub>)、水 (H<sub>2</sub>O) 及びCOを含む。なお、本発明の適用対象として効果的なものは、これらのうちでもシフト反応後の改質ガスであって、CO濃度が1容量%程度のものである。

【0016】次に、酸素ガスは、COとの反応当量よりも過剰に存在すれば特に限定されるものではないが、代表的には、COとの反応当量の1.1~5倍の酸素を存在させることが好ましい。1.1倍未満では、酸化されないCOが残留し、5倍を超えると、水素の消費量が増大することがあり、好ましくない。

【0017】また、本発明の一酸化炭素選択酸化触媒は、RuとPtを重量比 (Ru/Pt) = 0.1~9.5の割合で、多孔質担体に担持して成る。ここで、Ruは優れた酸化触媒性能を有し、酸素によるCOの選択酸化を担うが、同様にPtも酸化触媒性能を有する。上記

重量比が0.1未満では、Pt単独とほぼ同様にCOの選択活性が消失し、9.5を超えると、高温でのみ活性を示すが、低温においては著しく活性が悪くなり、好ましくない。

【0018】また、かかる重量比に応じて、本発明の選択酸化触媒は、 $0.7 \leq (Ru/Pt) \leq 9.5$  を満足する低温活性触媒 (L) と、 $0.1 \leq (Ru/Pt) < 0.7$  を満足する高温活性触媒 (H) とに大別される。かかる低温活性触媒Lは、比較的低温域、具体的には触媒中心温度が110~150℃の範囲内において優れたCO選択酸化活性を示し、高温活性触媒Hは、比較的高温域、具体的には触媒中心温度が130~170℃の範囲内において優れたCO選択活性を示す。本発明においては、上記低温活性触媒Lと高温活性触媒Hを併用できる。

【0019】なお、本発明の選択酸化触媒においては、上記両触媒の併用態様は特に限定されるものではなく、低温活性触媒Lの触媒粒やペレットと高温活性触媒Hの触媒粒等を単純に混合して触媒容器中で混在させてもよいが、それぞれの触媒に対する触媒床を別個に設置し、改質ガスが各触媒床を通過するようにしてもよい。また、かかる触媒床は改質ガス流に対して、タンデム型 (縦列型) に配置してもよいし、並列型に配置してもよく、タンデム型の場合、いずれの触媒を上流側・下流側とするかについても不問である。

【0020】また、本発明の選択酸化触媒は、RuとPtを0.01~10重量%の割合で含有することが好ましい。即ち、RuとPtの混合物の担持量は、得られる触媒全体の0.01~10重量%とすることが好ましく、望ましくは0.02~0.5重量%とすることがよい。上記混合物の担持量が0.02重量%未満では、COの酸化活性が十分でないことがあり、0.5重量%を超えると、Ru、Ptが有効に利用されないことがある。

【0021】更に、本発明の選択酸化触媒では、担持されているRu及びPtの少なくとも一方の粒子径が200Å以下、望ましくは5~200Åであることが好ましい。粒子径が200Åを超えると、COの酸化活性が十分でなくなることがあり、好ましくない。

【0022】また、上記多孔質担体としては、Ru-Pt混合物を当該担体外表面から100μm以内、好ましくは20μm以内に存在させることができる担体であれば、特に限定されるものではなく、各種多孔質担体、例えば、 $\alpha$ アルミナ、 $\gamma$ アルミナ、チタニア、シリカ及びジルコニアを用いることができる。なお、Ru等を担体外表面から100μm以内に担持できない場合は、触媒表面のRu濃度が薄くなり、所期の効果が得られないことがある。

【0023】本発明の選択酸化触媒においては、 $\alpha$ アルミナを担体として好適に使用できるが、この理由は、 $\alpha$

アルミナは上述の局在化を容易に実現するからであり、また、上述のように水蒸気の影響を低減できるからである。なお、 $\alpha$ アルミナを単独で用いてもよいが、他の多孔質担体と併用することも可能である。また、 $\gamma$ アルミナは、1000℃以上の温度で保持すれば $\alpha$ アルミナに転移するが、その温度に保つと触媒金属であるRuやPtがシンタリングを起こし、十分な活性が得られなくなるので、本発明の触媒に単独で用いるのには適していない。但し、上述の特性を満足する多孔質担体と $\alpha$ アルミナを併用することは可能である。

【0024】本発明の選択酸化触媒は、上述のような構成を有し、優れたCO選択酸化性を有するが、代表的には、改質ガス中に共存する1容量%程度のCOを100ppm程度に酸化除去する。なお、使用条件も特に限定されるものではないが、空間速度(SV)を30,000h<sup>-1</sup>以下、触媒温度を80~180℃とすれば、顕著な効果が得られる。

【0025】また、触媒形態も特に限定されるものではなく、粒状やペレット状とすることが可能であり、更には、コージュライト製や金属製などのハニカム状の一体構造型担体にコートして用いることも可能である。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下、特記しない限り「%」は「重量%」を示す。

【0027】【性能評価】以下の実施例及び比較例において、得られた触媒の性能は下記の手法で評価した。

(評価条件等)

評価装置：固定床流通型

SV：30000h<sup>-1</sup>

CO濃度：1容量%

O<sub>2</sub>/CO：1.5(容量比)

反応温度：80~180℃

(触媒金属の担持粒子径)触媒を粉砕して、透過型電子顕微鏡により担持金属を直接観察して、その粒径を確認した。

(触媒金属の担体表面局在化)触媒をほぼ半分に割り、その断面をEPMAにより観察して担持幅を確認した。

【0028】(実施例1)平均粒径が2mm程度の $\alpha$ アルミナにRuとPtをRu/Pt=4の割合で約0.2%担持させて本例の選択酸化触媒L(0.7≤(Ru/Pt)≤9.5を満足する一酸化炭素選択酸化触媒)を得た。この触媒において、RuとPtは $\alpha$ アルミナ外表面から50μmまでの深さに存在していた。また、RuとPtは同じ粒として担持されており、その粒子径は平均で100Åであった。この選択酸化触媒に、1容量%の一酸化炭素を含むブタン改質ガスに酸素を1.5容量%分投入した試験ガスをSV=30000h<sup>-1</sup>で通過させたところ、触媒層温度が100℃~150℃の範囲

において、CO濃度は50ppm以下になり、特に110℃付近の低温では20ppm以下になった。

【0029】(実施例2)平均粒径が2mm程度の $\alpha$ アルミナにRuとPtをRu/Pt=0.5の割合で約0.2%担持させて本例の選択酸化触媒H(0.1≤(Ru/Pt)<0.7を満足する一酸化炭素選択酸化触媒)を得た。この触媒において、RuとPtは $\alpha$ アルミナ外表面から50μmまでの深さに存在していた。また、RuとPtは同じ粒として担持されており、その粒子径は平均で100Åであった。この選択酸化触媒に、1容量%の一酸化炭素を含むブタン改質ガスに酸素を1.5容量%分投入した試験ガスをSV=30000h<sup>-1</sup>で通過させたところ、触媒層温度が100℃~150℃の範囲において、CO濃度は、100℃付近の低温域では3000ppmとなり活性は低かったが、150℃付近の高温では20ppm以下に低減でき、良好な活性が得られた。

【0030】(比較例1)平均粒径が2mm程度の $\alpha$ アルミナにRuを約0.2%担持させて本例の選択酸化触媒を得た。この触媒において、Ruは $\alpha$ アルミナ外表面から50μmまでの深さに存在していた。また、Ruの粒子径は平均で100Åであった。この触媒に、1容量%の一酸化炭素を含むブタン改質ガスに酸素を1.5容量%分投入した試験ガスをSV=30000h<sup>-1</sup>で通過させたところ、触媒層温度が100℃~150℃の範囲において、CO濃度は、100℃付近の低温域では3000ppmであり活性は低かったが、150℃付近の高温では100ppm以下に低減した。

【0031】(比較例2)平均粒径が2mm程度の $\alpha$ アルミナにPtを約0.2%担持させて本例の選択酸化触媒を得た。この触媒において、Ptは $\alpha$ アルミナ外表面から50μmまでの深さに存在していた。また、Ruの粒子径は平均で100Åであった。この触媒に、1容量%の一酸化炭素を含むブタン改質ガスに酸素を1.5容量%分投入した試験ガスをSV=30000h<sup>-1</sup>で通過させたところ、触媒層温度が100℃~150℃の範囲において、COは5000ppm以上残存していた。

【0032】以上、本発明を好適実施例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の開示の範囲内において種々の変形実施が可能である。例えば、本発明の選択酸化触媒の用途は、固体高分子型燃料電池に供給される改質ガスに限定されるものではなく、他の改質ガス中のCOの低減にも利用可能であり、高純度水素ガスを必要とするアンモニアの合成などの各種プロセスにも適用可能である。

【0033】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、ルテニウムと白金を所定の重量比で特定の多孔質担体に担持して酸素過剰条件下で処理することとしたため、改質ガス中の一酸化炭素を選択的に酸化して低減

し、良好な燃料利用効率や発電効率を実現し得る一酸化炭素選択酸化触媒を提供することができる。例えば、本発明の触媒を用いることにより、改質ガス中に1容量%

程度存在する一酸化炭素を過剰量の酸素の存在下150℃程度で反応させれば、一酸化炭素濃度を0.1容量%以下に低減することができる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 香川 勝

千葉県市川市高谷2015番地7 田中貴金属  
工業株式会社市川工場内

(72)発明者 溝渕 学

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工  
株式会社内

(72)発明者 橋本 登

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工  
株式会社内

(72)発明者 絹川 謙作

大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工  
株式会社内

Fターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EB31 EB32

4G069 BA01A BA01B BC70A BC70B

BC75A BC75B CC26 CC32

EA02Y EB01 FA02

4H060 AA01 BB08 BB11 CC18 FF02

GG02

5H027 AA06 BA01 BA16